Ueber die

Hydroterephtalsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Josef Herb
aus Köln.

München 1890.

Ueber die

Hydroterephtalsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Josef Herb
aus Köln.

München 1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0107

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf v. Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für die stets freundliche Unterstützung mit Rath und That, welche er mir dabei zu Theil werden liefs.

Bei dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse in der organischen Chemie ist es nothwendig, die einer bestimmten Gruppe angehörigen Verbindungen nach allen Richtungen hin zu durchforschen, da man nur auf diese Weise sicher ist, keine Isomerieen zu übersehen, deren Anzahl als der beste Prüfstein für die Richtigkeit unserer Theorien gelten mufs. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. v. Baeyer seine Untersuchungen über die Hydroterephtalsäuren einer erneueten Controle unterworfen und zugleich einige Lücken auszufüllen gesucht, um die Vollendung der krystallographischen Bearbeitung dieses Gebietes, welches unter den Händen des Herrn Dr. Muthmann *) schon so schöne Früchte getragen hat, möglich zu machen.

---

*) Bei dieser Gelegenheit sage ich den Herren Dr. Muthmann und Prof. Dr. Haushofer, welche eine grofse Anzahl der erhaltenen Körper gemessen haben, meinen herzlichsten Dank.

Unter den Resultaten meiner Arbeit möchte ich folgende Punkte hervorheben :

1) Die von Baeyer über die Hydroterephtalsäuren gemachten Angaben konnten in manchen Beziehungen ergänzt, aber im Allgemeinen vollständig bestätigt werden.

2) Eine neue isomere Säure ist nicht aufgefunden worden.

3) Die beobachteten und *gut* constatirten Thatsachen konnten sämmtlich durch die Theorie erklärt werden. Bemerkt sei hierbei, dafs ich mich mit der Frage, ob diejenigen Säuren, welche nach der Theorie Gemische enantiomorpher Substanzen sein müssen, in die Spiegelbilder spaltbar sind, nicht beschäftigt habe. Herr Prof. v. Baeyer wird sich in der Abhandlung über Hydrophtalsäuren über diesen Punkt noch eingehender äufsern.

4) hat sich die interessante Thatsache herausgestellt, dafs ein Paar doppelter Bindungen nur dann im Stande ist 4 Bromatome zu addiren, wenn dieselben nicht direct mit einander verbunden sind. Die Dihydrosäuren von der Constitution $\Delta^{1,3}$, $\Delta^{1,5}$ geben nur Dibromide, $\Delta^{1,4}$ und $\Delta^{2,5}$ geben dagegen Tetrabromide, während die Muconsäure 4 Bromatome addirt *).

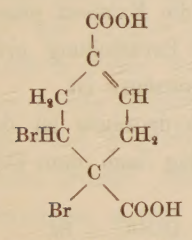
5) ist zu bemerken, dafs nicht nur die Dihydrosäure $\Delta^{1,4}$, wie schon Baeyer Ann. Chem. **245**, 144 beobachtet hat, von Ferricyankalium in alkalischer Lösung in Terephtalsäure übergeführt wird, sondern auch die Tetrahydrosäuren, während Permanganat dieselben vollständig zerstört. Hexahydrosäure wird dagegen von dem Reagens verbrannt. Diese Methode läfst sich vielleicht auch in anderen Fällen verwerthen, wenn es sich darum handelt, nicht vollständig reducirte Benzolcarbonsäuren oder ähnliche Gebilde in die wasserstoffärmste Form überzuführen.

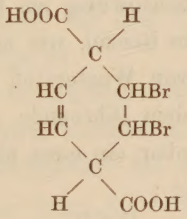
---

*) Ann. Chem. **256**, 26.

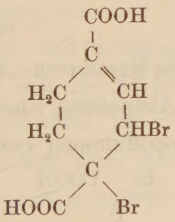
6) Endlich verdient noch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dibromide der Dihydrosäuren Beachtung. Baeyer hat diesen Vorgang nur bei dem Dibromid der $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure studirt und dabei glatt Terephtalsäure erhalten. Ich habe dasselbe bei den Dibromiden der drei übrigen Dihydrosäuren beobachtet.

Man kann die Dihydrosäuren in dieser Beziehung in zwei Klassen theilen, nämlich in solche, bei denen die beiden Bromatome der Dibromide durch Entnahme des Wasserstoffs von den benachbarten Kohlenstoffatomen austreten können und solche, wo dies nicht der Fall ist. Zur ersten Klasse gehört die $\Delta^{1,4}$ und die $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure. Ihre Dibromide haben die Formeln :

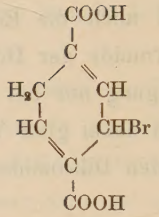




und liefern bei Abspaltung von Bromwasserstoff zwei doppelte Bindungen, die sich mit der dritten noch vorhandenen zu dem Kekulé'schen Ring ergänzen können. Betrachtet man dagegen das Dibromid der $\Delta^{1,3}$ Dihydrosäure :

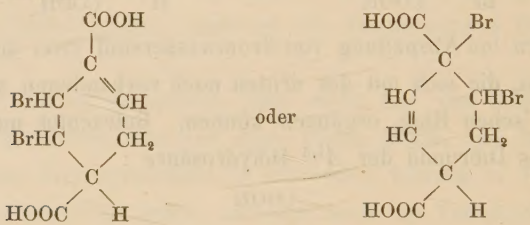


so ergiebt sich, dafs die Bromwasserstoffabspaltung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen nur einmal möglich ist, unter Bildung einer gebromten $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure :

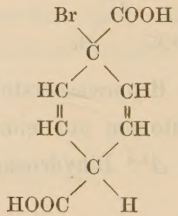


Wenn aus dieser Substanz Terephtalsäure gebildet werden soll, so mufs das Bromatom ein Wasserstoffatom von dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom fortnehmen. Es entspricht dieser Vorgang vollständig der Rückbildung der $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure in Terephtalsäure bei einer ganzen Reihe von Vorgängen z. B. bei der Verseifung des Aethers mit alkoholischem Kali, Kochen mit alkalischer Ferricyankaliumlösung u. s. w. und ist ebensowenig ein Beweis für die Existenz einer Parabindung im Benzol, wie es die in der Parastellung erfolgende Addition von Wasserstoff an die Muconsäure ist.

Bei dem Dibromide der $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure ist der Vorgang offenbar ein ganz ähnlicher. Mag man dem Dibromide die Formel :



geben, so wird entweder die Monobrom- $\Delta^{1,4}$ oder die Monobrom- $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure durch Abspaltung eines Mol. Bromwasserstoff von benachbarten Kohlenstoffatomen entstehen und letztere :



kann ebenso leicht durch Bromwasserstoff-Abspaltung Terephtalsäure liefern, wie der Aether der $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Terephtalsäureäther übergeht.

Diesen Betrachtungen liegt die Annahme zu Grunde, dafs die Bromwasserstoffabspaltung immer in der Weise stattfindet, dafs der Wasserstoff von einem Kohlenstoffatom weggenommen wird, welches nicht mit Brom verbunden ist. Wäre dies nicht der Fall, so würde man aus den Dibromiden der Tetrahydrosäuren bromhaltige Tetrahydrosäuren erhalten, da derartige Substanzen, wie die Dichlor-Dihydroterephtalsäure aus Succinylobernsteinsäureäther von Levy*), völlig beständig gegen alkoholisches Kali sind. Solche halogenhaltige Derivate wurden bisher aber nur aus dem Tetrabromide der $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure erhalten, bei welcher eine Abspaltung von drei Mol. Bromwasserstoff in dieser Weise unmöglich ist.

Eine zweite Annahme, dafs die Bromwasserstoffabspaltung zunächst, wenn möglich, zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen erfolgt, stützt sich ebenfalls auf die zahlreichen Beobachtungen, welche Baeyer in dieser Richtung gemacht hat, indem bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf einfach oder zweifach gebromte Hexahydrosäuren stets doppelte Bindungen zwischen dem mit Brom besetzten Kohlenstoffatome und dem benachbarten entstehen.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dafs grade diejenigen Dihydrosäuren, welche die beiden doppelten Bindungen wie im Kekulé'schen Benzol in benachbarter Stellung enthalten, beim Uebergange in Terephtalsäure durch das Dibromid nicht das normale Verhalten d. h. Abspaltung des Bromwasserstoffs zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zeigen.

Der leichteren Uebersicht halber sind im Folgenden zu-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1463, 1959.

nächst alle von Baeyer oder mir dargestellten Substanzen der Reihe nach aufgeführt. Die hinzugefügten Zahlen I, II, III bedeuten die drei Abhandlungen über die Hydroterephtalsäuren *), so dafs die Beschreibung der mit III bezeichneten Substanzen also im Folgenden zu suchen ist. An diese Aufzählung schliefsen sich dann die experimentellen Belege an.

A. *Terephtalsäure.*

1) Terephtalsäure, Darstellung I, 138; III, 8.
2) Terephtalsäuremethyläther I, 140; III, 10.
3) Terephtalmethyläthersäure I, 141.
4) Terephtalsäurephenyläther III, 43.

B. *Fumaroïde $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure.*

1) Fumaroïde $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure II, 290.
2) Dimethyläther II, 295; III, 17.
3) Diphenyläther III, 17.
4) Dibromid des Dimethyläthers III, 11.
5) Tetrabromid des Dimethyläthers III, 13.

C. *Maleïnoïde $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure.*

1) Maleïnoïde $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure II, 296; III, 13, 18.

D. *$\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure.*

1) $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure II, 298.
2) Baryumsalz III, 21.
3) Dimethyläther II, 300; III, 18.
4) Dibromid der Säure II, 300; III, 20.

E. *$\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure.*

1) $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure als $\Delta^{1,5}$ beschrieben I, 142; richtige Formel II, 272.
2) Baryumsalz III, 31.

---

*) I : Ann. Chem. **245**, 103; II : daselbst **251**, 257.

3) Dimethyläther I, 144.
4) Methyläthersäure I, 146.
5) Diphenyläther III, 31.
6) Dibromid der Säure I, 156; in Bezug auf die Formel vergl. II, 272.
7) Dibromid des Aethers I, 153.
8) Dibromid der Aethersäure I, 155.
9) Tetrabromid des Dimethyläthers III, 28.
10) Tribromlactonmethyläther I, 156; richtige Formel III 30.
11) Dihydrobromid I, 150; Formel II, 273.
12) Dihydrobromid des Dimethyläthers I, 152.

F. $\Delta^{1,3}$ *Dihydroterephtalsäure.*

1) $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure II, 301; III, 22.
2) Baryumsalz III, 27.
3) Dimethyläther II, 304; III, 23.
4) Dibromid des Dimethyläthers III, 23.
5) Diphenyläther III, 26.
6) Dihydrobromid der Säure; identisch mit dem Dibromid der Δ^{2} Tetrahydrosäure II, 304; III, 26.
7) Dimethyläther des Dihydrobromides III, 26.

G. Δ^{1} *Tetrahydroterephtalsäure.*

1) Δ^{1} Tetrahydroterephtalsäure I, 159; II, 284.
2) Baryumsalz I, 161; III, 34.
3) Dimethyläther I, 161.
4) Diphenyläther III, 32.
5) Dibromid der Säure I, 162.
6) Dibromid des Dimethyläthers I, 164.
7) Hydrobromid der Säure I, 165; maleïnoïdes I, 168.
8) Dimethyläther des Hydrobromides I, 167.
9) Diphenyläther des Hydrobromides III, 33.
10) Monobromsubstitutionsproduct des Hydrobromides; identisch mit dem Dibromid der Δ^{1} Tetrahydrosäure I, 184.
11) Oxydation III, 44.

H. *Fumaroïde* Δ^{2} *Tetrahydroterephtalsäure.*

1) Fumaroïde Δ^{2} Tetrahydroterephtalsäure II, 305; III, 35.
2) Dimethyläther II, 310; III, 35.

3) Diamid II, 307.
4) Dibromid der Säure; identisch mit dem Dihydrobromid der $\Delta^{1,3}$ Säure II, 304; III, 26.
5) Dibromid des Dimethyläthers III, 35.
6) Diphenyläther III, 39.
7) Hydrobromid des Dimethyläthers identisch mit dem Hydrobromid des Δ^{1} Tetrahydroterephtalsäureäthers II, 310.
8) Hydrojodid der Säure III, 41.
9) Dibenzyläther der Säure III, 42.
10) Oxydation mit Permanganat III, 46, 49.

J. *Maleïnoïde Δ^{2} Tetrahydroterephtalsäure.*

1) Maleïnoïde Δ^{2} Tetrahydroterephtalsäure II, 308.
2) Dibromid der Säure II, 309.

K. *Fumaroïde Hexahydroterephtalsäure.*

1) Fumaroïde Hexahydroterephtalsäure I, 169; III, 42.
2) Dimethyläther I, 171.
3) Diphenyläther III, 43.
4) Monobromsubstitutionsproduct der Säure I, 179.
5) Dimethyläther der Monobromsäure I, 181.
6) Dibromsubstitutionsproduct der Säure I, 176.
7) Dimethyläther der Dibromsäure I, 176.

L. *Maleïnoïde Hexahydroterephtalsäure.*

1) Maleïnoïde Hexahydroterephtalsäure I, 172.
2) Dimethyläther I, 173.
3) Monobromsubstitutionsproduct der Säure I, 182.
4) Dibromsubstitutionsproduct der Säure I, 177.
5) Dimethyläther der Dibromsäure I, 178.
6) Anilid der Dibromsäure I, 179.

Darstellung der Terephtalsäure.

Die Terephtalsäure stellte ich mir zuerst aus p-Xylol nach den Angaben von Baeyer*) dar. Später benutzte ich

*) Ann. Chem. **245**, 138.

als Ausgangsmaterial p-Toluidin, welches mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction in das entsprechende Nitril verwandelt wurde. Das Nitril wurde durch Verseifung in p-Toluylsäure und diese durch Kaliumpermanganat in Terephtalsäure übergeführt. Diese Darstellungsmethode hat den Vortheil, viel billiger zu sein und doch nicht mehr Zeit in Anspruch zu nehmen.

In einem gut ziehenden Abzuge werden in einem 5 Liter fassenden Kolben mit kurzem Halse 190 g Kupfersulfat mit 1000 g Wasser auf dem Sandbade erhitzt, bis Lösung eingetreten ist. Unterdessen löst man 80 g p-Toluidin in 155 g concentrirter Salzsäure und 750 g Wasser auf und giebt nach und nach zu der abgekühlten Lösung 55 g Natriumnitrit, in 300 g Wasser gelöst, hinzu.

Hat die Lösung des Kupfersulfates fast Siedetemperatur erreicht, so giebt man portionenweise 210 g grob zerstofsenes 96 procentiges Cyankalium hinzu und stöfst etwa sich im Halse ansetzende schwarze Masse mit dem Glasstabe hinab. Darauf setzt man einen Trichter auf den Hals des Kolbens und giefst die diazotirte Flüssigkeit unter zeitweiligem Umschütteln in kürzester Zeit hinein, wobei man Sorge trage, dafs nichts überschäumt, und man sich den Dämpfen der absiedenden Blausäure nicht aussetze. Mit den entweichenden Dämpfen wird auch etwas p-Tolunitril übergerissen, doch beträgt dies sehr wenig und verlohnt es sich nicht, einen Rückflufskühler aufzusetzen.

Durch den heifsen Inhalt des Kolbens wird sodann gleich ein kräftiger Strom von Wasserdampf durchgeleitet, wobei das p-Tolunitril mit übergeht. Das Destillat läfst man in einen abgekühlten Rundkolben fliefsen. Ist der Dampfstrom kräftig genug, so ist alles Nitril übergegangen, wenn sich in der Vorlage etwa 1 bis $1^1/_4$ Liter Flüssigkeit angesammelt hat. Der das Destillat enthaltende Rundkolben wird dann in einer

Kältemischung geschüttelt, bis er auf 0° abgekühlt ist, worauf man das Wasser von dem erstarrten Nitril durch einen Trichter trennt, der lose mit Baumwolle verstopft ist.

Ist der Dampfstrom nicht kräftig, so geht das Nitril langsamer über, und man setzt die Destillation so lange fort, als sich im Kühlrohr noch etwas abscheidet. Das weiter noch Uebergehende und auch die Mutterlauge des festen Nitrils sind noch stark gelb gefärbt, doch lohnt sich ein Ausäthern nicht mehr, da dabei nichts Nennenswerthes mehr gewonnen wird.

Zur Verseifung bringt man das Nitril in einen Rundkolben mit Rückflufskühler und erhitzt dasselbe mit 10 Theilen eines Gemenges, bereitet durch Mischen von 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser, zum Sieden. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde sublimiren an die Kolbendecke und in den Hals des Kolbens lange Nadeln von p-Toluylsäure, welche die Beendigung der Verseifung anzeigen. Nach dem Erkalten verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser, saugt die Mutterlauge ab und wäscht die gefärbte p-Toluylsäure mit Wasser. Alsdann löst man sie in kohlensaurem Natron, filtrirt und läfst eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade zufliefsen, bis die Farbe des übermangansauren Kaliums zwei Stunden lang stehen bleibt. Man fügt jetzt concentrirte Natriumdisulfitlösung hinzu und säuert in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure an. Zuerst wird Terephtalsäure abgeschieden und erst später schweflige Säure, die dann das Manganhyperoxyd auflöst. Die Terephtalsäure wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Da sie noch etwas unveränderte p-Toluylsäure enthält, wird sie mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol*) esterificirt; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol ist der Methylester rein. Die Verseifung geschieht, wie Baeyer**) dies angegeben hat.

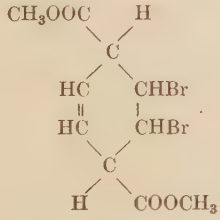
*) Ann. Chem. **245**, 140.
) Daselbst **251, 291.

Auf diese Weise stellte ich mir nach und nach 900 g reine Terephtalsäure dar, wobei die Ausbeute 95 bis 98 pC. des angewandten p-Toluidins betrug. Die Rückstände vom Umkrystallisiren des Methylesters, zumeist aus p-Toluylsäure-Dimethylester bestehend, wurden mit Natronlauge verseift, die Natronlauge mit Kohlensäure abgestumpft, und die Flüssigkeit nochmals mit Kaliumpermanganat behandelt.

Die Darstellung der Hydroterephtalsäuren ist von Baeyer*) veröffentlicht worden. Ich unternahm es, zunächst den Dimethylester der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure zu bromiren, in der Hoffnung ein Di- und ein Tetrabromid zu erhalten.

Bei der Darstellung der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure hielt ich mich an die von Baeyer gegebene Vorschrift**), wobei ich stets reines Material gewann. Den Methylester stellte ich dar durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in Holzgeist, der die freie Säure suspendirt enthielt, da ich auf diese Weise eine bessere Ausbeute (etwa 70 pC. der angewandten Säure) erzielte, als durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol.

$\Delta^{2,5\ \text{cistrans}}$ *Dihydroterephtalsäuredimethylester-Dibromid*,



8 g Dihydroterephtalsäure-Dimethylester wurden in 80 g Chloroform gelöst und eine Lösung von 6,5 g Brom in 20 g Chloroform auf einmal zugesetzt. Die Mischung erwärmte

*) Ann. Chem. **245**, 142 ff. und **251**, 257 ff.

) Daselbst **251, 291.

sich und war nach dem Erkalten noch braun gefärbt. Das überschüssige Brom wurde sofort mit schwefliger Säure entfernt, das Chloroform dann zuerst mit wässerigem, darauf mit festem kohlensaurem Kali geschüttelt, filtrirt und abdunsten gelassen. Es hinterblieb ein öliges, von Krystallkrusten durchsetztes Product, welches mit Aether aufgenommen und mit der mehrfachen Menge Ligroïn versetzt, beim Abdunsten schöne ansehnliche Krystalle zurückliefs, die nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn den constanten Schmelzpunkt 110° zeigten.

0,2175 g Substanz ergaben mit Kalk geglüht 0,2275 AgBr, entspr. 44,50 pC. Brom, berechnet 44,60.

Es sind schöne glashelle Krystalle, leicht löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn und Alkohol.

Herr Dr. Muthmann, der die Güte hatte die Krystalle zu messen, beschreibt dieselben :

„Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}5055 : 1 : 1{,}2218$; $\beta = 66^{0}37'$.

Beobachtete Formen : $r = (101) - P\infty$, $\varrho\ (\bar{1}01) + P\infty$, $m = (110)\ \infty P$.

Tafeln nach dem negativen Hemidoma.

Farblos, durchsichtig. Wie beim Tetrabromid ist die optische Axenebene zur Symmetrieebene senkrecht und die erste Mittellinie dieser Fläche parallel ; doch sieht man hier durch das vorherrschende Hemidoma keine Axen, sondern nur einen Theil des Lemniscatensystems, da die Bisectrix mit der Normalen ja (101) einen so grofsen Winkel bildet.

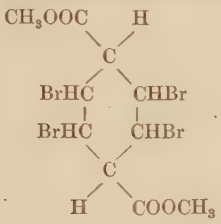
Doppelbrechung bedeutend stärker als beim Tetrabromid."

Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, lieferte der Ester den bei 77° schmelzenden $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester, ein Beweis, dafs das Brom an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden war, mit alkoholischem Kali Terephtalsäure.

Um die dem Dibromide des Esters entsprechende freie Säure zu gewinnen, wurde 1 g $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäuredi-

methylester-Dibromid auf dem Wasserbade $^3/_4$ Stunden lang mit einem Gemische von 5 Th. concentrirter Schwefelsäure, 1 Th. Eisessig und 1 Th. Wasser erwärmt *). Die alsdann breiige Masse löste sich ganz in kohlensaurem Natron. Die entstandene Säure war gegen Kaliumpermanganat beständig und lieferte einen bei 140° schmelzenden Dimethylester. Es war demnach Bromwasserstoff abgespalten und Terephtalsäure zurückgebildet worden. — Der flüssig bleibende Dimethylester der $\Delta^{2,5\ cis}$ Dihydroterephtalsäure lieferte kein festes Dibromid.

$\Delta^{2,5\ cistrans}$ *Dihydroterephtalsäure-Dimethylester-Tetrabromid,*



10 g Dihydroterephtalsäuredimethylester wurden in 100 g Chloroform gelöst und 20 g Brom mit 60 g Chloroform gemischt zugesetzt, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte. Man läfst 2 Stunden lang stehen und dann das Chloroform abdunsten. Die ölig braune zurückbleibende Masse wurde mit Aether aufgenommen, mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von Ligroïn zum Krystallisiren bei Seite gesetzt.

Stellt man das Tetrabromid dar durch Auflösen des Dibromides in Chloroform und Zusatz von überschüssigem Brom, so findet keine Erwärmung statt und bedarf es einiger Stunden, bis das Tetrabromid entstanden ist. Die zweite doppelte Bindung wird demnach durch Brom viel weniger energisch aufgehoben, wenn schon eine doppelte Bindung durch Bromanlagerung gesprengt worden ist.

*) Ann. Chem. **245**, 154.

Die aus Ligroïn umkrystallisirten Krystalle haben den Schmelzpunkt 98°. Sie sind leicht löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Ligroïn.

Herr Dr. Muthmann beschreibt die Krystalle wie folgt:

„Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}3412 : 1 : 0{,}59061$; $\beta = 82°3'$.

Beobachtete Formen : $c = (001)\ 0P$, $m = (110)\ \infty P$, $q = (011)\ P\infty$.

Tafeln nach der Basis, selten kurz prismatisch nach der Vertikalaxe.

Farblos, durchsichtig. Die optische Axenebene ist auf der Symmetrieebene senkrecht; die erste Mittellinie verläuft dieser Fläche parallel und tritt unter einem Winkel von nicht ganz 10° durch (001) aus. Der Winkel der optischen Axen wurde in Glas im Natriumlicht zu circa 68° bestimmt; man sieht also durch die Basis das Bild der beiden optischen Axen, welches, wie es die Theorie erfordert, sehr schön geneigte Dispersion zeigt.

Doppelbrechung nicht sehr stark $\varrho < v$. Spaltbarkeit nicht beobachtet."

0,157 g Substanz ergaben mit Kalk geglüht 0,229 Bromsilber, entspr. 62,06 pC. Brom, berechnet 61,94.

Der Körper gab beim Verseifen mit alkoholischem Kali Terephtalsäure und Bromterephtalsäure. Ich trennte beide Säuren durch Kochen mit Wasser, worin Terephtalsäure sehr wenig löslich ist, während Bromterephtalsäure in Lösung geht. Beide sind gegen Kaliumpermanganat beständig. Die Terephtalsäure esterificirt, lieferte den bei 140° schmelzenden Dimethylester, während die Bromterephtalsäure einen Dimethylester gab, der bei 49° schmolz. Da für den Bromterephtalsäuredimethylester verschiedene Schmelzpunkte angegeben werden *), schmolz ich

*) Fischli fand den Schmelzpunkt desselben bei 42°, Fileti jedoch bei 52 bis 53°.

6 g p-Toluylsäure mit 8 g Brom und 40 g Wasser in ein Rohr ein und erhitzte dasselbe 12 Stunden lang auf 140 bis 150°. Sodann wurde der Rohrinhalt auf dem Wasserbade mit einer 5 procentigen Lösung von übermangansaurem Kali oxydirt, bis die Farbe des Permanganates zwei Stunden lang stehen blieb. Nach vorherigem Zusatz von Natriumdisulfit erhielt ich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die freie Bromterephtalsäure, die nach dem Auswaschen und Trocknen mit Phosphorpentachlorid und Holzgeist esterificirt wurde. Der so erhaltene Dimethylester krystallisirte aus den verschiedenen Lösungsmitteln nicht schön, sondern meist in warzenartigen Gebilden, die nach öfterem Umkrystallisiren ebenfalls den Schmelzpunkt 49° zeigten.

Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, liefert das Tetrabromid wiederum den $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäuredimethylester vom Schmelzpunkte 77° zurück, was beweist, dafs je zwei Bromatome auch hier an benachbarten Kohlenstoffen sitzen.

Um die freie tetrabromirte Säure zu gewinnen, erhitzte ich den Ester längere Zeit mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser auf dem Wasserbade. Es geht aber keine Veränderung vor sich, sondern der Körper schmilzt blofs zu einem Tropfen zusammen und ist es nicht möglich, auf die angegebene Weise die freie Säure zu gewinnen. Es ist dies ein ganz anderes Verhalten als das Dibromid desselben Esters zeigt. Die Beständigkeit der Estergruppen rührt von der Nähe der Bromatome her, wie dies durch ein weiteres Beispiel bei der $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure bewiesen wird, indem das Tetrabromid des Esters dieser Säure unter denselben Verhältnissen beständig ist, das Dibromid jedoch zur Aethersäure gespalten wird.

Der Ester der maleïnoïden $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure liefert kein festes Tetrabromid.

$\Delta^{2,5}$ cistrans *Dihydroterephtalsäure-Dihydrobromid.*

Cistrans $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure addirt Bromwasserstoff, wenn sie mit 10 Th. einer bei 0° bereiteten Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig im zugeschmolzenen Rohre mehrere Tage lang stehen gelassen und dann 12 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt wird. Sie behält dabei das Aussehen der nicht hydrobromirten Säure. Es wurde der so behandelte Röhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft, in kohlensaurem Natron gelöst und so lange mit übermangansaurem Kali behandelt, bis die Farbe stehen blieb. Nach Zusatz von Natriumdisulfit wurde mit verdünnter Schwefelsäure die Säure ausgefällt. Eine ausgewaschene Probe derselben zeigte sich mit Kalk geglüht bromhaltig. Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde dann ausgeäthert und der Aether verdunsten gelassen.

Ein Theil der Säure wurde mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbade digerirt und so oft mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Nach dem Auflösen des Rückstandes in kohlensaurem Natron und Filtriren der Flüssigkeit wurde Kaliumpermanganat bis zur Rothfärbung zugesetzt, mit schwefliger Säure entfärbt und durch verdünnte Schwefelsäure eine Säure ausgefällt, die Hexahydroterephtalsäure war. Das Brom war, weil nicht benachbart, durch Wasserstoff ersetzt worden. Ich verwandelte das $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure-Dihydrobromid mit Phosphorpentachlorid und Holzgeist in den Dimethylester, der aber nicht krystallisirte und von honiggelber, pechartiger Beschaffenheit war.

Dieses Dihydrobromid ist verschieden vom Dihydrobromid der $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure und unterscheidet sich davon namentlich durch die leichtere Löslichkeit in Wasser und die ölige Beschaffenheit des Aethers. Es kann demselben also nur die Formel einer meta-Dibromhexahydroterephtalsäure zukommen,

da das Dihydrobromid der $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure nach den Beobachtungen von Baeyer über die Addition des Bromwasserstoffes an die Δ^{1} Tetrahydrosäure nur die Para-Dibromhexahydroterephtalsäure sein kann.

$\Delta^{2,5}$ cistrans Dihydroterephtalsäure-Dimethylester.

Da die $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure sich auf dem Wasserbade so sehr leicht umlagert und $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure liefert, so hoffte ich auch den $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure-Dimethylester auf diese Weise in den Dimethylester der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure umlagern zu können. Da Baeyer die Beobachtung gemacht hatte, dafs der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester sich dabei zu Terephtalsäure-Dimethylester umwandelt, so erhitzte ich den Ester drei Tage lang im Kohlensäurestrome auf dem Wasserbade. Es hatte sich wenig Oel gebildet, sonst war der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäureester unverändert geblieben und zeigte seinen Schmelzpunkt von 77°. Der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester ist also bei Luftabschlufs beständig. Es geht daraus hervor, dafs beim Erhitzen an der Luft kein Wasserstoff als solcher weggeht, sondern der von Baeyer beobachtete Vorgang auf einer Oxydationserscheinung beruht.

Fumaroïder $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure-Diphenylester.

Cistrans $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure wird mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt und die berechnete Menge krystallisirtes Phenol zugesetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade und rührt so lange mit einem Glasstabe um, als noch Entwickelung von Salzsäure stattfindet. Ist diese vorüber, so gieſst man das Ganze in warmes Wasser und läfst einige Zeit stehen, bis das Phosphoroxychlorid ganz zersetzt ist. Ist dies geschehen, so verreibt man den auf einem Filter gesammelten Diphenylester mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Nach etwa

dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist er dann rein. Er bildet einen klein krystallisirenden, bei 146° schmelzenden Körper, der sich schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn löst.

0,1404 g lieferten 0,3848 Kohlensäure und 0,0647 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75	74,74
H	5	5,11
O	20	20,15.

Der maleïnoïde $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure-Diphenylester ist ein farbloses, in Ligroïn leicht lösliches Oel. Läfst man das Säurechlorid der maleïnoïden Dihydrosäure, wie oben beschrieben, auf Phenol einwirken, so lagert sich der gröfste Theil zu fumaroïder Säure um und man erhält als beträchtlichsten Theil cistrans $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure-Diphenylester vom Schmelzpunkte 146°. Ich beobachtete auch, dafs eine geringe Menge eines Phenylesters entstand, dessen Schmelzpunkt höher als 150° lag.

$\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester.

Der Methylester dieser Säure ist von Baeyer*) als ein schnell verharzender Körper beschrieben worden. Ich kann dieses nur bestätigen. Mit ganz reiner Säure, Phosphorpentachlorid und Holzgeist dargestellt erhielt ich den $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäuredimethylester nach dem schnellen Abdunsten des Aethers, der dem Dimethylester als Lösungsmittel diente, als flüssiges Product, das immerfort verharzte. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde war nichts in Ligroïn Lösliches daraus zu entfernen. Eine neu dargestellte Menge wurde schnell in Ligroïn gelöst und in ein Kältegemisch gestellt. Es schieden sich dabei porzellanartige aber grofse und wohlausgeprägte Krystalle ab, die als sie aus dem Kältegemisch herausgenommen wurden, bei Zimmertemperatur wieder schmolzen. Nachdem

*) Ann. Chem. **251**, 300.

ich die Krystalle mehrere Male wieder hatte erscheinen lassen, blieb stets ein immer gröfserer Theil beim Warmwerden auf Zimmertemperatur fest und schliefslich war alles fest und unlöslich in dem umgebenden Ligroïn geworden. Eine weitere Menge erhitzte ich zwei Tage lang im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade. Beim Erkalten blieb der Aether flüssig und löste sich noch in Ligroïn klar auf. Des weiteren beschickte ich 2 Reagenscylinder mit dem flüssigen Ester, verdrängte die Luft schnell mit Kohlensäure und korkte gut zu. Nach 2 Monaten waren beide Proben noch flüssig. Ich öffnete sodann das eine Gefäfs und in einer halben Stunde war der Inhalt vollständig verharzt. Im zweiten Gefäfse blieb der Ester noch lange flüssig, bis er auch nach und nach fest wurde. Es scheint somit in erster Line die Gegenwart von Luft die Verharzung zu bedingen.

Kocht man frisch verharzten $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäuredimethylester mit Ligroïn aus, so erhält man eine farblose Lösung, während gelbliches Harz zurückbleibt. Beim Abdunsten des Ligroïns hinterbleiben kleine wohlausgeprägte Krystalle, die aber nur theilweise wieder in Ligroïn löslich sind, während amorphes gelbliches Harz zurückbleibt.

Der verharzte $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester löst sich in wässeriger Natronlauge beim Erwärmen mit intensiv gelber Farbe auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure erhielt ich einen weifslichen Niederschlag, der sich nur theilweise in kochendem Wasser löste. Der in Lösung gehende Theil war unveränderte $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure, während der ungelöst bleibende $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure war.

Bei einer Verseifung des harzigen Esters mit Eisessig, Wasser und concentrirter Schwefelsäure erhielt ich die $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure als ein grünlich gelbes Pulver zurück. Sie löste sich klar in kohlensaurem Natron und kochendem Wasser, wurde jedoch wieder gefärbt abgeschieden. Auch

erhielt ich bei neuerlichem Esterificiren der gefärbten $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure mit Phosphorpentachlorid und Holzgeist nach kurzer Zeit wieder das bekannte Harz. In dem verharzten Aether ist daher ein Theil des $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure-Aethers noch in unverändertem Zustande vorhanden.

Der frisch bereitete Ester der $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure sofort mit Brom in der auf ein Dibromid und Tetrabromid berechneten Menge behandelt, lieferte ein nicht erstarrendes Harz, das sich auch aus Lösungsmitteln wieder als solches abschied. Es blieb mir daher nichts Anderes übrig, als die freie Säure zu bromiren.

$\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure-Dibromid.

Man verwandelt die Säure mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid und setzt Brom im geringen Ueberschusse hinzu, wobei Erwärmung eintritt. Nach dem Erkalten zersetzt man das Phosphoroxychlorid, bei zeitweiligem Abkühlen des Gefäfses mit Wasser, und nimmt nach dem Entfärben mit schwefliger Säure das gebromte Säurechlorid mit Aether auf, den man abdunsten läfst. Das Chlorid wird mit Ameisensäure von spec. Gew. 1,20 vorsichtig erwärmt, wobei Salzsäure und Kohlenoxyd entweichen, die bromirte Säure aber zurückbleibt. Sie ist nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig rein.

So erhalten bildet sie ein weifses Krystallpulver, welches in Wasser etwa im selben Verhältnisse löslich ist wie die nicht bromhaltige Säure.

0,181 g gaben mit Kalk geglüht 0,208 AgBr entspr. 48,79 pC. Brom, berechnet 48,70 pC.

Von Reactionen habe ich mit dem Körper die folgenden angestellt :

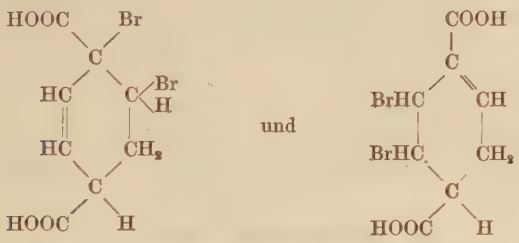
Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt blieb $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure zurück. Sie löste sich in kochendem Wasser und lieferte beim Einkochen mit Natronlauge und Ansäuern

mit Schwefelsäure die sehr schwer lösliche $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure. Daraus erhellt, dafs das Brom auch hier an benachbarten Kohlenstoffatomen safs, und eine doppelte Bindung gesprengt worden war.

Mit alkoholischem Kali erwärmt liefert das Dibromid Terephtalsäure. Der daraus erhaltene Dimethylester schmolz bei 140° und war die Säure selbst gegen Kaliumpermanganat beständig. Dieser Vorgang ist von theoretischem Interesse.

Das $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure-Dibromid lieferte einen gelben pechartigen Methyl- und einen weifsen harzigen Phenylester.

Meine vielen Versuche, auch ein Tetrabromid darzustellen, blieben ohne Erfolg. Es sind für die dibromirte Säure zwei Formen möglich :



Welche von beiden entstanden ist, oder ob beide zugleich, habe ich nicht erfahren können, da die angestellten Reactionen darüber keinen Aufschlufs geben. Vielleicht könnte dies krystallographisch oder durch eine vorsichtige Oxydation des Natriumsalzes der bromirten Säure aufgeklärt werden.

$\Delta^{1,5}$ *Dihydroterephtalsaures Baryum.*

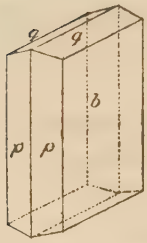
1 g reine $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure wurde in der nöthigen Menge Barytwasser aufgelöst und durch Einleiten von Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt. Nach dem Filtriren wurde noch längere Zeit Wasserstoffgas eingeleitet, wodurch etwas gebildeter doppeltkohlensaurer Baryt auch ausgefällt wurde.

Nach nochmaligem Filtriren liefs ich die Lösung über concentrirter Schwefelsäure eindunsten und erhielt schöne Krystalle $+ 4H_2O$ die farblos sind, aber am Lichte schnell röthlich werden.

1) 0,267 g Substanz lieferten 0,165 $BaSO_4$ entspr. 36,32 pC. Ba.
2) 0,152 g „ „ 0,095 „ „ 36,71 „ „

berechnet für $C_8H_6O_4Ba + 4H_2O$ 36,53 pC. Ba.

Herr Prof. Dr. Haushofer beschreibt die Krystalle:



Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,3191 : 1 : 0,3520.

Sehr kleine farblose Krystalle der Combination $\infty \breve{P} \infty$ (010) = b, ∞P (110) = p, $\breve{P} \infty$ (011) = q, tafelförmig durch Vorwalten der Fläche b, welche in charakteristischer Weise bei allen Krystallen convex ausgebauscht, aber glatt und lebhaft glänzend erscheint.

		Gemessen	Berechnet
p : p = (110) $(1\bar{1}0)$	=	* 144°36′	—
q : q = (011) $(0\bar{1}1)$	=	* 141°12′	—
p : q = (110) (011)	=	95°46′	95°48′

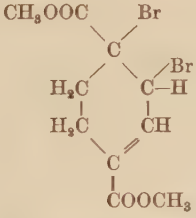
$\Delta^{1,3}$ *Dihydroterephtalsäure.*

Diese Säure, welche auch aus der $\alpha\alpha$-Dibromhexahydroterephtalsäure mit alkoholischem Kali erhalten werden kann, stellte ich durch Behandlung des Δ^2 Tetrahydroterephtalsäuredibromides oder dessen Methylesters mit alkoholischem Kali dar. Das Dibromid der Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure wurde gewonnen, indem man die Säure mit Phosphorpentachlorid in das Clorid verwandelte und Brom zusetzte. Nach Behandlung mit Wasser und schwefliger Säure wurde das Chlorid in Aether aufgenommen und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit concentrirter Ameisensäure auf dem Wasserbad zersetzt. Erwärmt man das Dibromid der Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure oder dessen Ester mit alkoholischem

Kali, so erhält man $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure nebst beträchtlichen Mengen (oft 50 pC.) Terephtalsäure. Die Bildung der letzteren kann beinahe ganz verhindert werden, wenn man eine zu starke Erwärmung vermeidet. Als ich das Dibromid des Esters in 3 Theilen Alkohol löste und unter Kühlung nach und nach eine überschüssige Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 2 Th. Methylalkohol zusetzte, konnte ich nach 2 Stunden eine bromfreie Säure ausfällen, die nur wenig von Terephtalsäure verunreinigt war. Eine derartige Bildung von Terephtalsäure wurde auch von Baeyer *) beobachtet.

Die Entfernung der Terephtalsäure geschieht am besten durch Verwandlung in das Barytsalz und Auskochen mit viel Wasser, da terephtalsaures Baryum fast unlöslich ist, während das Baryumsalz der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure sich in kochendem Wasser ziemlich löst. Auf Zusatz von Salzsäure zu der durch Eindampfen concentrirten Lösung wird die Säure wieder abgeschieden.

$\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester-Dibromid.



Den Aether der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure stellte ich durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid, dann mit Methylalkohol dar. Ein Versuch, die Säure mit Methylalkohol und Salzsäure in den Dimethylester zu verwandeln, hatte ein negatives Resultat.

Behandelt man den Ester auf dieselbe Weise, wie bei

*) Ann. Chem. **245**, 145.

den anderen Bromiden beschrieben worden ist, mit Brom, so addiren sich unter Erwärmung zwei Bromatome. Ich stellte diese Substanz zuerst im Sommer dar und erhielt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels jedesmal ein ziemlich dünnflüssiges Oel, das durch keine Mittel zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Dasselbe war durchsetzt von etwas auskrystallisirtem Terephtalsäure-Dimethylester, der auf dem Thonscherben leicht von dem öligen Bromid getrennt werden konnte. Der umkrystallisirte Terephtalsäure-Dimethylester zeigte den bekannten Schmelzpunkt 140°. Das aus dem Thonscherben mit Aether wieder herausgezogene Oel blieb $5^1/_2$ Monate lang flüssig, bis es bei Winterkälte plötzlich erstarrte und prächtig krystallisirte. Es ist in 1 bis 2 Theilen Aether löslich, auch sehr leicht in Alkohol und Ligroïn. Aus Methylalkohol erhielt ich nach dem Abdunsten über Schwefelsäure prächtige dünne Quadratcentimeter grofse, meist zu mehreren zusammengestellte, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 64°.

Herr Professor Dr. Haushofer beschreibt die Krystalle aus Ligroïn :

„Farblose tafelförmige Krystalle, welche nach ihrem Bau und ihren optischen Eigenschaften dem monoklinen System angehören. Die mangelhafte Ausbildung der Randflächen gestattete nicht die Zahl von Messungen, welche für die Feststellung der morphologischen Elemente nöthig ist. Charakteristisch für die Substanz ist der Umstand, dafs auf den breiten Tafelflächen im convergenten polarisirten Lichte das Interferenzbild einer optischen Axe zur Erscheinung kommt."

0,1653 g Substanz mit Kalk geglüht ergaben 0,1725 g Bromsilber entspr. 44,40 pC. Brom, berechnet 44,60 pC.

Mit alkoholischem Kali versetzt und auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt, giebt der Ester Terephtalsäure. Es waren daher zwei Mol. Bromwasserstoff abgespalten worden. Dies ist der zweite Fall einer nicht normalen Terephtalsäurebildung,

vergl. die Einleitung. Mit Eisessig und Zinkstaub lieferte die Substanz grofse Nadeln, die in Oel eingebettet lagen. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 85° und wurden dadurch als $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester identificirt. Gleichzeitig hatte ich über 50 pC. Oel bekommen, das als Dimethylester der Δ^{2} Tetrahydroterephtalsäure erkannt wurde. Es ist daher anzunehmen, dafs der Zinkstaub reducirend auf den Dimethylester einwirkt. Um dies zu ermitteln löste ich $^1/_2$ g desselben in Eisessig auf und fügte Zinkstaub in kleinen Mengen hinzu. Es trat sofortige Erwärmung ein. Als diese nachliefs, erwärmte ich noch $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbad, neutralisirte mit festem kohlensauren Natron und erhielt nach dem Ausäthern, Waschen, Trocknen und Verdunsten des Aethers ein von wenigen Krystallen durchsetztes öliges Product, welches im Kältegemisch erstarrte und herausgenommen schnell wieder schmolz. Der gebildete Δ^{2} Tetrahydroterephtalsäure-Dimethylester betrug etwa 80 bis 90 pC. des reducirten $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylesters.

Sehr bemerkenswerth ist es, dafs es mir nicht gelang, ein Tetrabromid oder einen Lactonester darzustellen, trotzdem ich es an den nöthigen Versuchen nicht fehlen liefs. Als ich das Dibromid direct in Brom löste und mehrere Tage lang stehen liefs, blieb mir nach dem Verdunsten desselben doch wiederum nur das Dibromid übrig. Beim Erwärmen desselben mit Brom im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbad fand ich beim Oeffnen, dafs Zersetzung eingetreten war und untersuchte ich defshalb nicht weiter. Es ist mir auch nicht gelungen, jenen schwerlöslichen Körper zu erhalten, den Baeyer*) durch Zusatz von Brom zu einer Lösung von $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester in Chloroform er-

*) Ann. Chem. **251**, 304.

halten hat. Die ebendaselbst erwähnte schmierige Substanz wird wohl das Dibromid des Esters gewesen sein.

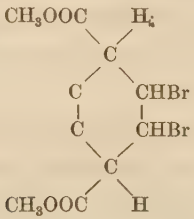
$\Delta^{1,3}$ *Dihydroterephtalsäure-Diphenylester.*

Der Diphenylester, durch Einwirkung von Phenol auf das Chlorid der Säure gewonnen, ist ein schöner bei 175° schmelzender Körper, der beim langsamen Erkalten aus Methylalkohol in ansehnlich grofsen Nadeln anschiefst. Er löst sich schwer in Alkohol, Aether, Ligroïn und Chloroform, leichter jedoch in kochendem Alkohol auf.

0,1865 g lieferten 0,5115 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75	74,79
H	5	5,03
O	20	20,18.

$\Delta^{1,3}$ *Dihydroterephtalsäure-Dimethylester-Dihydrobromid*



Baeyer hat das Dihydrobromid der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure*) dargestellt und dasselbe als identisch befunden mit den Dibromiden der Δ^{2} Tetrahydroterephtalsäure. Da der Ester dieser dihydrobromirten Säure nicht dargestellt wurde, so unternahm ich nachträglich dies zu thun. Ich bewirkte die Anlagerung von Bromwasserstoff an die $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure, wie Baeyer dies angegeben hat und esterificirte die so erhaltene Säure mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol.

*) Ann. Chem. **251**, 304.

Da der so erhaltene Ester ein Oel war, löste ich denselben in Methylalkohol auf und leitete gasförmige Salzsäure hinein. Nach 12stündigem Stehenlassen konnte die bei 171° schmelzende Modification daraus isolirt werden. Die Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig führte auch zu dem erwarteten Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure-Dimethylester vom Schmelzpunkt 3°, während auf Zusatz von alkoholischem Kali wiederum $\Delta^{1,3}$ Dihydrosäure zurückgebildet wurde, die in den Methylester verwandelt, den Schmelzpunkt 85° zeigte. Es war Verseifung und gleichzeitige Bromwasserstoffabspaltung eingetreten.

Baryumsalz der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure.

Behandelt man die $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure mit Barytwasser, wie beim Baryumsalz der $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure angegeben ist, so erhält man das Baryumsalz zunächst als ein krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer, in heifsem aber ziemlich löslich ist. Ueber concentrirter Schwefelsäure abgedunstet, schossen sehr schöne grofse Krystalle an.

Herr Prof. Dr. Haushofer, der dieselben gemessen hat, fand dieselben merkwürdiger Weise als krystallographisch „identisch“ mit den Krystallen des Baryumsalzes der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure. Er schreibt mir darüber :

„Baryumsalz der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure.

Dieses Salz stimmt, wie ich schon bei meiner ersten Untersuchung angenommen hatte, und wie sich nunmehr bei exacter Prüfung ergeben hat, nicht blofs in den Winkeln und in den optischen Eigenschaften, sondern auch in der höchst charakteristischen Wölbung der Fläche 010 mit dem zuerst gemessenen Baryumsalz der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure so genau überein, dafs ich unbedingt bei meiner ersten Angabe beharren mufs : Die beiden mir vorgelegten Baryumsalze sind — krystallographisch genommen — *identisch.*“

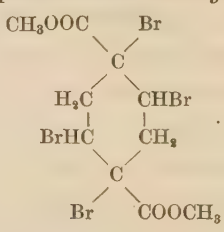
Da nun der Einwand möglich war, es könne eine Um-

lagerung eingetreten sein, so löste ich die Krystalle in heifsem Wasser und fällte mit Salzsäure die freie Säure aus. Die eine Säure lieferte nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen, mit Phosphorpentachlorid und dann mit Methylalkohol behandelt den bei 85° schmelzenden Dimethylester der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure, während die andere Säure ebenso behandelt einen Dimethylester lieferte, der jedesmal beim Auflösen in Ligroïn einen Theil ungelöst zurückliefs, ein Verhalten, das mir wohlbekannt war und den Dimethylester der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure sehr charakterisirt. Damit ist direct der Nachweis geführt, dafs keine Umlagerung stattgefunden hat, obgleich die Krystalle als solche gar keine Verschiedenheiten erkennen lassen. Der einzige äufserlich wahrnehmbare Unterschied besteht darin, dafs die Krystalle des Baryumsalzes der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure sich am Lichte schön rosenroth färben, während diejenigen der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure unverändert d. h. farblos bleiben.

Eine Baryumbestimmung ergab, dafs das Salz 4 Mol. Krystallwasser enthält.

0,2415 g Substanz gaben 0,1505 Baryumsulfat entspr. 36,64 pC. Ba,
berechnet für $C_8H_6O_4Ba + 4H_2O$ 36,53 Ba.

$\Delta^{1,4}$ *Dihydroterephtalsäure-Dimethylester-Tetrabromid,*



Baeyer legt bekanntlich dem Tribromlactonester der $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure*) ein Tetrabromid zu Grunde, das durch Abspaltung von Brommethyl in ein γ-Lacton übergeht,

*) Ann. Chem. **245**, 158.

wofür ja auch das Verhalten dieses Tribromlactonesters spricht. Um dieses Tetrabromid zu fassen, stellte ich mir reine $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure nach der von Baeyer*) gegebenen Vorschrift dar, esterificirte sie mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol und behandelte den reinen Ester unter jedesmal veränderten Bedingungen mit Brom. Bei den vielen Versuchen, die ich mit kleinen Mengen ausführte, war ich einmal so glücklich, einen von dem Tribromlactonester verschiedenen Körper zu erhalten. Er ist viel leichter als ersterer löslich in den verschiedenen Lösungsmitteln und krystallisirt in glashellen schönen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 150,5° gefunden wurde, demnach fast 40° niedriger als der des erwähnten Tribromlactonesters. Bei den Brombestimmungen fand ich stets 1 pC. Brom zu wenig, was davon herrühren mag, dafs etwas gebildeter Lactonester mitkrystallisirt. Darnach würde auch der Schmelzpunkt des reinen Tetrabromides bei etwa 149° zu suchen sein.

0,198 g lieferten mit Kalk geglüht 0,2835 Bromsilber, entspr. 60,92 pC. Brom.

0,1977 g ebenso 0,2833 Bromsilber, entspr. 60,95 pC. Brom.

Berechnet für Tetrabromid 62,18 pC. Brom.

Herr Dr. Muthmann, der die prächtigen Krystalle gemessen hat, berichtet darüber :

„Krystalle aus Holzgeist.

Krystallsystem : monosymmetrisch.

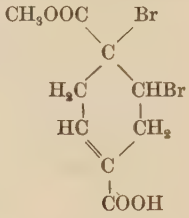
$a : b : c = 1{,}2356 : 1 : 0{,}9170; \quad \beta = 81°54'.$

Beobachtete Formen : (110) ∞P, (100) $\infty P\infty$, (101) $-P\infty$, (001) $0P$, ($\bar{1}01$) $+P\infty$, (121) $-2P2$, ($\bar{1}21$) $+2P2$. Prisma, vorderes Hemidoma und hintere Hemipyramide meistens vorherrschend."

Es war mir wegen Mangel an Substanz nicht möglich, alle nöthigen Reactionen auszuführen. Als das Tetrabromid mit

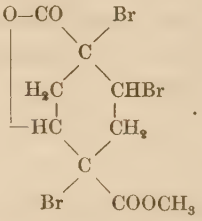
*) Ann. Chem. **245**, 143.

Eisessig, Wasser und concentrirter Schwefelsäure*) fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, um die entsprechende freie Tetrabromsäure zu gewinnen, trat keinerlei Verseifung desselben ein, sondern der Körper blieb unverändert, ein Verhalten, das auch das Tetrabromid der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure zeigt. Das Dibromid des $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylesters liefert jedoch mit obengenanntem Gemenge erhitzt, das Dibromid der $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure-Aethersäure**) :



und mufs deshalb die Verseifung an jener Carboxylgruppe vorgegangen sein, die dem Brom nicht benachbart war. Der Aethersäure ist daher vorstehende Formel zu geben.

Aus den Angaben der zweiten Abhandlung***) über die Constitution der $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure, welche in der ersten Abhandlung†) irrthümlich für die $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure gehalten wurde, ergiebt sich für den Tribromlactonäther folgende Constitution :



*) Ann. Chem. **245**, 142.

) Daselbst **245, 154.

***) Daselbst **251**, 272.

†) Daselbst **245**, 142.

$\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure-Diphenylester.

Zur Darsellung dieses Esters läfst man das Säurechlorid auf Phenol in der Wärme einwirken, wie dies bei $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure-Diphenylester angegeben ist. Es sind sehr kleine, schwer lösliche Schüppchen, die sich beim Erkalten einer heifsen methylalkoholischen Lösung abscheiden. Schmelzpunkt 191°.

Zur Lösung braucht der Ester etwa 250 bis 300 Th. siedenden Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten so vollständig ab, dafs nur Spuren desselben gelöst bleiben. Etwas leichter ist der Diphenylester in Chloroform löslich.

0,157 g gaben 0,4305 Kohlensäure und 0,0750 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	75	74,78
H	5	5,3
O	20	19,92.

Baryumsalz der $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure.

Das Baryumsalz dieser Säure fällt nach wenigen Secunden als ein sehr schwer lösliches weifses Pulver aus, wenn die Lösung ihres Ammoniumsalzes mit derjenigen von Chlorbaryum gemischt wird. Gieſst man in ein Becherglas concentrirte Chlorbaryumlösung und schichtet darüber eine verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes der $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephtalsäure mit der Vorsicht, dafs beide Flüssigkeiten sich nicht mischen, so findet man am anderen Tage in der Nähe der Berührungsschicht einige Millimeter lange, federförmig zertheilte Krystalle.

Eine Bestimmung des Baryumgehaltes ergab einen Gehalt des Salzes an 4 Mol. Krystallwasser, analog den Baryumsalzen der $\Delta^{1,3}$ und $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure.

0,2457 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,1519 schwefelsauren Baryt, entspr. 36,35 pC. Baryum, berechnet für $C_8H_6O_4Ba + 4H_2O$ 36,53 pC. Baryum.

Durch Abdunsten einer beträchtlichen Menge der gesättigten Lösung dieses Baryumsalzes gelang es mefsbare Krystalle zu erhalten. Dieselben erwiesen sich krystallographisch „identisch“ mit den Krystallen des Baryumsalzes der $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure.

Herr Prof. Dr. Haushofer, der dieselben gemessen hat, sagt darüber :

„Die Krystalle des $\Delta^{1,4}$ dihydroterephtalsauren Baryums stimmen in der Form unter sich und mit der Beschreibung des Baryumsalzes der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure vollständig überein.

Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure-Diphenylester.

Er entsteht durch Verwandlung von Δ^1 Tetrahydrosäure in das Chlorid unter Vermeidung eines Ueberschusses von Phosphorpentachlorid und Erwärmen desselben mit der berechneten Menge Phenol auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Reaction und Zersetzen des Phosphoroxychlorides mit Wasser wird der Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure-Diphenylester mehrmals mit kalter, höchstens 1 procentiger Natronlauge gewaschen, um einen Ueberschufs des Phenols zu entfernen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt der Ester den Schmelzpunkt 145° und ist dann rein. Er löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn nur mäfsig in der Kälte auf, leicht aber beim Erwärmen.

Herr Dr. Muthmann beschreibt die Krystalle aus Alkohol :

„Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 2{,}8244 : 1 : 2{,}4702$: $\beta = 82^{0}33'$.

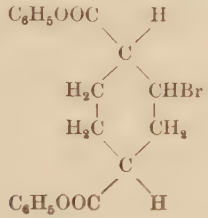
Formen : (100) $\infty P\infty$, (001) $0P$, (110) ∞P, ($\bar{1}01$) $+P\infty$, (210) $\infty P2$.

Zwei Typen, Tafeln nach dem Orthopinakoïd oder der Basis. (001) ist sehr oft einseitig gekrümmt, was auf Hemimorphie schliefsen läfst.“

0,1235 g lieferten 0,337 Kohlensäure und 0,0645 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74,53	74,42
H	5,59	5,72
O	19,88	19,86.

Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure-Diphenylester-Hydrobromid,



Freies Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure-Hydrobromid, welches ich mir nach der von Baeyer*) gegebenen Vorschrift hergestellt hatte, wurde mit Phosphorpentachlorid und krystallisirtem Phenol in den Diphenylester übergeführt, mit destillirtem Wasser gewaschen und zur Reinigung aus Holzgeist umkrystallisirt. Schmelzpunkt 127°.

0,1817 g lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,0840 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	19,79	19,67.

Das Hydrobromid der Δ^1 Tetrahydrosäure ist identisch mit dem Hydrobromid der Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure.

Aus Alkohol liefsen sich mefsbare Krystalle erzielen, von denen Herr Dr. Muthmann sagt :

„Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}37093 : 1 : 0{,}48370$; $\beta = 72°31'$.

Beobachtete Formen : (010) $\infty P\infty$, (110) ∞P, (011) $P\infty$.

Tafeln nach der Symmetrieebene.

Die Auslöschungsrichtung auf der Symmetrieebene bildet mit Kante (110) : (110) einen Winkel von circa 43°.

---

*) Ann. Chem. **245**, 165.

Baryumsalze der Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure.

Es ist bereits ein Baryumsalz der Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure von Baeyer*) beschrieben worden, das aber nicht analysirt wurde. Da nun in der Kälte ein anderes Salz entsteht, so unternahm ich es, auch das erste zu untersuchen. Beide haben ein ganz verschiedenes Aussehen. Die durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltenen Krystalle haben $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser :

0,1899 g gaben 0,1328 $BaSO_4$, entspr. 41,11 pC. Baryum.

0,2827 g lufttrocken gaben bei 140° bis zum constanten Gewichte getrocknet 0,023 Wasser und 0,198 Baryumsulfat, entspr. 8,13 pC. Wasser und 41,03 pC. Baryum.

Berechnet für $C_8H_8O_4Ba + 1^1/_2\ H_2O$ 41,26 pC. Baryum.

Das kalt bereitete und über Schwefelsäure eingetrocknete Salz enthält $3^1/_2$ Krystallwasser.

1. 0,1827 g gaben 0,1152 Baryumsulfat, entspr. 37,07 pC. Ba.
2. 0,2237 g lieferten 0,1422 Baryumsulfat, entspr. 37,33 pC. Ba.

Berechnet für $C_8H_8O_4Ba + 3^1/_2\ H_2O$ 37,22 pC. Ba.

Herr Dr. Muthmann, der die in der Kälte erzeugten Krystalle gemessen hat, hält dieselben für krystallographisch identisch mit dem Baryumsalz der $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure. Er sagt darüber :

„Die drei gemessenen Baryumsalze stehen sich in Bezug auf Krystallform so nahe, dafs sie isomorph genannt werden können. Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}11 : 1 : 3{,}17 \qquad \beta = \text{circa } 90^0$$

Formen (101), ($\bar{1}01$) und (011). Da die Winkelunterschiede nur klein und die mir vorliegenden Krystalle zu einer sehr genauen Messung nicht geeignet waren, so kann ich nur approximative Werthe für die Hauptwinkel geben.

(101) : ($\bar{1}01$)	circa $141^1/_2{}^0$.
(011) : ($0\bar{1}1$)	„ 145^0
(101) : (011)	„ $84^1/_4{}^0$.

*) Ann. Chem. **245**, 161.

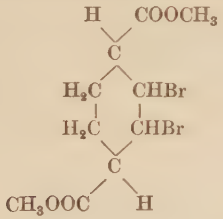
In ihrer Form stehen also die Krystalle dem rhombischen System sehr nahe."

Das in der Kälte bereitete Baryumsalz ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich. Beim Eindunsten einer wässerigen Lösung scheidet es sich meist in grofsen Krystallaggregaten ab. An der Luft liegen gelassen, schneller über Schwefelsäure, verwittert es zu einem schneeweifsen feinen Krystallpulver.

Δ^2 *Tetrahydroterephtalsäure.*

Die Reduction der $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure wurde nach Baeyers Vorschrift ausgeführt, wobei nur zu bemerken ist, dafs die Reaction schneller verläuft, wenn man nicht zu stark abkühlt. Die Ausbeute an cistrans und cis Tetrahydroterephtalsäure betrug 97 bis 98 pC. der angewandten $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure. Die Trennung der beiden Formen geschah durch Umkrystallisiren aus Wasser.

$\Delta^{2\ \text{cistrans}}$ *Tetrahydroterephtalsäure-Dimethylester-Dibromid,*



Dieses Bromid wird dargestellt, indem man den bei 3° schmelzenden Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure - Dimethylester, welcher leicht durch Behandlung der Säure mit Holzgeist und Salzsäure erhalten werden kann, in Chloroform gelöst mit überschüssigem Brom behandelt, wie schon bei den Bromiden des $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäureesters beschrieben worden ist. Merkwürdigerweise gelingt es die ganze Anzahl der möglichen geometrisch isomeren Dibromide darzustellen — nämlich drei — die sowohl in Krystallform als auch im Schmelzpunkte von

einander grofse Unterschiede zeigten, deren Brombestimmung und sonstige Reactionen aber beweisen, dafs sie alle Dibromide desselben Säureesters sind.

Erstes Bromid.

Hat man die ätherische Lösung mit schwefliger Säure entfärbt und mit kohlensaurem Natron gewaschen, so giefst man das gleiche Volumen Ligroïn hinzu und trocknet das trübe gewordene Gemenge mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium. Nach dem Filtriren und Abdunsten hinterbleibt eine von Krystallen durchsetzte halbfeste Masse. Man löst dieselbe in wenig heifsem Methylalkohol auf und läfst langsam erkalten. Es scheiden sich dabei schöne lange spitze Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Methylalkohol bei 171° schmelzen. Die Nadeln vom gleichen Schmelzpunkte entstehen auch, wenn man den aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhaltenen Δ^2 Tetrahydrosäure-Dimethylester bromirt.

1. 0,101 g Substanz ergaben 0,106 Bromsilber, entspr. 44,63 pC. Brom, berechnet 44,61.

Die Krystalle sind löslich in Methylalkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Ligroïn.

Zweites Bromid.

Läfst man die methylalkoholischen Mutterlaugen der ersten Modification bei niedriger Temperatnr sehr vorsichtig und langsam verdunsten, so erhält man die zweite Modfication als 2 bis 3 mm grofse wasserhelle Krystalle, die durch Umkrystallisiren gereinigt bei 51° schmelzen.

0,2115 g gaben 0,2215 Bromsilber, entspr. 44,56 pC. Brom, berechnet 44,61.

Diese Krystalle sind viel leichter löslich als die erste Modification und lösen sich sehr leicht in wenig Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform, Ligroïn u. s. w.

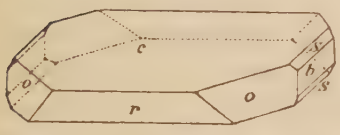
Herr Prof. Dr. Haushofer theilt mir über die aus Ligroïn gezüchteten Krystalle mit :

„Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure-Dimethylester-Dibromid.

Schmelzpunkt 51°.

Krystallsystem : monoklinisch.

$a : b : c = 1{,}4638 : 1 : 1{,}9222$; $\beta = 80°52'$.



Farblose Krystalle der Combination 0P (001) = c, P∞ ($\bar{1}01$) = r, —P (111) = o, ∞P∞ (010) = b, dazu bisweilen Andeutungen des primären Klinodomas P∞ (011) = s, dieses, sowie das Klinopinakoïd b nur verkümmert, rauh und schlecht zu messen. Die Krystalle erscheinen entweder tafelförmig durch Vorwalten von 0P, oder von prismatischem Habitus, wenn die Flächen c und r im Gleichgewichte entwickelt sind.

		Gemessen	Berechnet	
(111) : ($1\bar{1}1$)	=	86°6′	—	(klinodiagonale Polkante der Pyramide)
(111) : (001)	=	117°45′	—	
(001) : ($\bar{1}01$)	=	121°25′	—	
(001) : (011)	=	115°approx.	117°37′.	

Die krystallographischen Formen der Substanz geben keinen bestimmten Anhaltspunkt für die Annahme circularpolarisirender Eigenschaften derselben.

Drittes Bromid.

Wird erhalten, wenn man frisch bereitetes Dibromid (Oel + Krystalle) in dem gleichen bis doppelten Volumen Aceton löst und stark abkühlt. Alsbald scheidet sich eine krystallinische weifse Masse ab, die man auf dem Thonscherben trocknet. Schmelzpunkt 94°.

0,1195 g gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,125 Bromsilber, entspr. 44,5 pC. Brom, berechnet 44,61.

Durch langsames Verdunsten konnte ich aus Methylalkohol oder Aceton grofse würfelähnliche Krystallconglomerate erzeugen, die aber zum Messen ungeeignet waren. In Bezug auf Löslichkeit in den angeführten Lösungsmitteln steht dieser Körper ungefähr in der Mitte zwischen dem bei 51° und 171° schmelzenden Dibromid.

Während ich bei Anwendung eines mit Holzgeist und Salzsäure dargestellten Esters nur diese drei Modificationen erhalten konnte, entsteht aus dem mit Hülfe von Phosphorpentachlorid bereiteten, ein öliges Bromid, das nach einigen Tagen krystallinisch wird. Man kann dann deutliche kleine glashelle Kryställchen erkennen, die einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben, da sie auf etwa 20° erwärmt, wieder verschwinden. Das Oel ist in jedem Verhältnisse in Aether löslich und braucht auch sehr wenig von den anderen Lösungsmitteln, um sich aufzulösen. Wegen dieser sehr grofsen Löslichkeit, und weil sich die kleinen Krystalle ebenso schnell lösten wie die Schmiere, konnte ich nichts daraus isoliren und mufs es daher dahingestellt sein lassen, ob hier nur ein verunreinigtes Gemisch obiger Dibromide oder ein von der Theorie nicht vorhergesehenes viertes Dibromid vorliegt.

Aus den langsam verdunstenden Lösungsmitteln blieb mir immer nur Oel übrig. Das Oel hat aber mit den drei vorbeschriebenen Isomeren alle Reactionen gemeinsam :

1) gaben alle vier Dibromide mit Zinkstaub und Eisessig behandelt den bei 3° schmelzenden Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure-Dimethylester zurück. Es stehen demnach in allen Modificationen die Bromatome nur an benachbarten Kohlenstoffatomen und ist das verschiedene Verhalten der Modificationen nur der verschiedenen Stellung der Bromatome zuzuschreiben;

2) gaben alle vier Dibromide mit alkoholischem Kali behandelt, jedesmal $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure und Terephtalsäure. Verwandelte ich das Gemenge in die Dimethylester, so konnte ich

daraus $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethylester vom Schmelzpunkte 85° und Terephtalsäure-Dimethylester vom Schmelzpunkte 140° isoliren. Die merkwürdige Erscheinung der Bildung von Terephtalsäure ist bei der Darstellung von $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure besprochen worden und was dort gesagt ist, gilt auch hier.

Δ^{2} cistrans *Tetrahydroterephtalsäure-Diphenylester.*

Cistrans Δ^{2} Tetrahydroterephtalsäure wurde mit Phosphorpentachlorid und Phenol in den Diphenylester verwandelt. Nach dem Umkrystallisiren zeigte es sich, dafs verschiedene Phenylester gebildet waren, und konnte man gleich zwei unterscheiden. Um eine Trennung zu ermöglichen, löste ich die Krystalle in wenig Benzol und gab bis zur beginnenden Trübung Ligroïn hinzu. Nach wenigen Minuten schon setzten sich etwa 1 qcm grofse farblose Tafeln an, die sich meist zu grofsen Drusen vereinigten. Zwischen diesen fand ich etwa gerade so viel an Gewicht kleine sternförmig zertheilte harte Warzen. Die Tafeln schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 107°, die Warzen bei 130°. Beide Modificationen mufsten mechanisch getrennt werden.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Ergebnisse :

1) Tafeln vom Schmelzpunkte 107°.

2) Sternförmige Warzen vom Schmelzpunkte 130°.

1) 0,294 g lieferten 0,8025 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

2) 0,1377 g lieferten 0,3755 Kohlensäure und 0,0728 Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	74,53	74,44	74,36
H	5,59	5,72	5,87
O	19,88	19,84	19,77.

Beide Diphenylester sind leicht löslich in Benzol, Aether und Aceton, schwer löslich in Ligroïn.

Die bei 130° schmelzenden Warzen wurden stets gelblich gefärbt erhalten. Ich krystallisirte sie sehr oft um und erhielt

schliefslich aus Essigäther ausgeprägte, zu zwei aneinander hängende, mattgelbliche bis farblose Krystalle.

Als ich diese Krystalle auf ihren Schmelzpunkt prüfte, fand ich, dafs ein grofser Theil bei 140°, der Rest aber bei 170° schmolz. Ein anderer Theil, den ich aus Methylalkohol des öfteren umkrystallisirt hatte, liefs zweierlei Formen erkennen, die beide in farblosen Aggregaten auftraten; die eine als Blättchen, die anderen als zusammenhängende harte würfelähnliche Krystalle. Erstere schmolzen bei 104°, letztere zwischen 125 und 129°.

Das, was mir beim Auseinanderlesen der beiden Modificationen des Diphenylesters (107 und 130°) übrig blieb, wurde des öfteren umkrystallisirt, um das Auslesen wieder zu ermöglichen. Als ich hierbei Aceton als Lösungsmittel anwendete, entdeckte ich neue würfelartige wasserhelle Krystalle, die ich aber nur in geringer Menge erhielt. Diese schmelzen bei 103° und sind von den bei 107 und 130° schmelzenden Modificationen in Krystallform und äufserem Ansehen total verschieden. Das Verbrennungsergebnifs stimmt am besten auf einen Phenylester mit drei Mol. Krystallaceton. Leider hatte ich keine Substanz mehr, um eine zweite Verbrennung auszuführen.

0,0651 g lieferten 0,1693 Kohlensäure und 0,0469 Wasser.

	Berechnet für $C_8H_8O_4(C_6H_5)_2 + 3C_3H_6O$	Gefunden
C	70,16	70,09
H	7,28	7,83
O	22,56	22,08.

Herr Prof. Dr. Haushofer, der die Krystalle gemessen hat, erlaubt mir darüber Folgendes zu veröffentlichen:

„Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure - Diphenylester. Schmelzpunkt 103°.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,7750 : 1 : 4,8721.

Kleine blafsgelbliche Krystalle der Combination $0P.\infty P$ = (001)(111), durch Vorwalten der basischen Fläche tafelförmig.

	Gemessen	Berechnet	
(111) : (11$\bar{1}$) =	*165°40′	—	(Basiskante)
(111) : (1$\bar{1}$1) =	*105°8′	—	(Brachydiagonale Polkante)
(111) : ($\bar{1}$11) =	77°10′	76°42′	(Makrodiagonale Polkante).“

Da das Vorhandensein einer rechts- und einer linksdrehenden Säure nicht ausgeschlossen war, stellte ich das Cinchoninsalz der Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure dar, indem ich berechnete Mengen von Cinchonin und Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure in Wasser gelöst auf dem Wasserbade digerirte. Ich erhielt dasselbe als eine amorphe weifse Masse, die in heifsem Wasser löslich war, aber weder aus Chloroform, Methylalkohol, Aethylalkohol noch aus Aceton, Essigäther, Ligroïn und Aether krystallisirte.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dafs der Phenylester der Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure wahrscheinlich bei 107° schmilzt und dafs die bei der ersten Krystallisation erhaltene, bei 130° schmelzende Portion vermuthlich ein Gemenge der Phenylester der Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure und der Terephtalsäure ist, die der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure ihren Ursprung verdanken; doch ist dieser Punkt erst durch eine genaue Untersuchung festzustellen.

Hydrojodid der fumaroïden Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure.

$^1/_2$ g Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure wurde mit 4 cbcm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten dampfte ich den Inhalt des Rohres auf dem Wasserbad zur Trockne ab, löste den Rückstand in kohlensaurem Natron und setzte so lange Kaliumpermanganat hinzu, bis dessen Farbe deutlich sichtbar blieb. Nach Entfärbung mit schwefliger Säure schied sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine weifse Säure ab, die mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol esterificirt einen bei 71° schmelzenden Methylester

lieferte. Die erhaltene Säure kennzeichnete sich dadurch als Hexahydroterephtalsäure.

3,5 g Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure wurden sodann mit 8 cbcm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) in ein Rohr eingeschmolzen, mehrere Tage bei öfterem Schütteln stehen gelassen, alsdann in ein siedendes Wasserbad gelegt, die Flamme ausgedreht und langsam erkalten gelassen. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde der auf dem Wasserbad vorher zur Trockne verdampfte Inhalt desselben in kohlensaurem Natron gelöst, mit übermangansaurem Kali behandelt, mit schwefliger Säure entfärbt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sofort schied sich ein reichlicher weifser Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen 3 g wog, sich leicht in heifsem Wasser und Alkohol löste und nach Zusatz von einem Tropfen Silbernitrat dicke Wolken von Jodsilber ausschied. Beim langsamen Erkalten einer alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure in schönen farblosen Kryställchen ab.

0,2565 g Substanz mit Kalk geglüht gaben 0,2027 Jodsilber entspr. 42,74 pC. Jod, berechnet 42,62.

Bei längerem Erwärmen der Säure mit Wasser macht sich eine Jodausscheidung bemerkbar. Es gelang nicht mit Holzgeist und Salzsäure einen Methylester darzustellen, da Jodausscheidung stattfand und das Product sich als jodfrei erwies. Dieser Vorgang bleibt noch aufzuklären.

Dibenzylester der fumaroïden Δ^2 *Tetrahydroterephtalsäure.*

Der Ester konnte durch Uebergiefsen der Säure mit Benzylalkohol und Einleiten von Salzsäuregas nicht erhalten werden, da Benzylalkohol verhältnifsmäfsig nur wenig Salzsäuregas auflöst. Leicht wird der Aether gebildet durch Erwärmen des Silbersalzes der Säure mit Benzylchlorid auf

dem Wasserbad. Die Reaction war in etwa einer halben Stunde beendigt. Die Masse wird mit Aether ausgezogen, den man nach dem Filtriren abdunsten läfst. Dabei hinterbleibt ein farbloses Oel, das einige Tage hindurch einer Winterkälte von etwa — 10° ausgesetzt zu ungefähr $^1/_6$ krystallisirte und nach dem Auflösen und Abdunsten aus Alkohol in prächtigen Krystalldrusen anschofs. Zweimal umkrystallisirt zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 48°.

Diphenylester der fumaroïden Hexahydroterephtalsäure.

Er wird ebenso wie alle vorher beschriebene Diphenylester dargestellt, ist aber wegen seiner grofsen Krystallisationsfähigkeit der prächtigste von ihnen : sehr schöne farblose Nadeln, Schmelzpunkt 151°, die sich schwer in Ligroïn, Aether und Alkohol lösen. Ueber die aus Aceton erhaltenen Krystalle theilt Herr Dr. Muthmann Nachstehendes mit :

„Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}48619 : 1 : 0{,}35093$. $\beta = 75°6'$.

Beobachtete Formen $(010)\infty P\infty$, $(110)\infty P$, $(011)P\infty$.

Meist prismatisch, seltener Tafeln nach dem Klinopinakoïd."

0,1480 g gaben 0,4015 Kohlensäure und 0,083 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74,07	73,98
H	6,14	6,24
O	19,79	19,78.

Terephtalsäure - Diphenylester.

Nach der schon öfter beschriebenen Methode dargestellt, wird dieser Ester als ein sehr schwer löslicher Körper erhalten, der in viel Methylalkohol in der Wärme gelöst sich beim Erkalten in dünnen farblosen, stark glänzenden Blättchen ausschied und dreimal umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 194° zeigte, statt 191° wie bisher angenommen wurde.

Die Ausbeute bei der Darstellung aller dieser Phenylester war eine äufserst schlechte und nie mehr als höchstens 40 pC. der theoretischen Ausbeute, in diesem Falle wurden sogar nur 12 pC. erhalten. Es entstehen nebenbei Phenylester der Phosphorsäure und sonstige flüssige oder halbflüssige Producte, die die Ausbeute beeinträchtigen. Dieselbe ist bei den Hydroterephtalsäuren stets viel besser als bei der Terephtalsäure selbst, da das Chlorid der letzteren schwieriger auf Phenol einzuwirken scheint als die der ersteren.

Da von mir alle Phenylester der Hydroterephtalsäuren mit Ausnahme der maleïnoïden dargestellt worden sind, so habe ich sie nachstehend zu einer Tabelle zusammengestellt, woraus ersichtlich ist, dafs sie etwa um 80 bis 100° höher schmelzen als die entsprechenden Dimethylester.

	Diphenylester	Dimethylester
Terephtalsäure	194°	140°
$\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure	146°	77°
$\Delta^{1,3}$ „	175°	85°
$\Delta^{1,4}$ „	191°	130°
Δ^{1} Tetrahydroterephtalsäure	145°	39°
Δ^{2} „	107°	3°
Hexahydroterephtalsäure	151°	71°.

Um die Constitution der Δ^1 und Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure des weiteren zu bestätigen, unternahm ich es, diese Säuren mit Kaliumpermanganat zu oxydiren. Dabei stellte sich heraus, dafs die Oxydationsproducte beider Säuren in vielen Punkten von einander verschieden waren, indem die Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure Bernsteinsäure, die Δ^1 Säure Oxalsäure neben syrupförmigen Säuren lieferte.

Oxydation der Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure.

10 g Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure wurden in der nöthigen Menge kohlensaurem Natron gelöst, auf 1 Liter mit Wasser verdünnt, auf 0° abgekühlt und mit Rührwerk versehen. Dazu

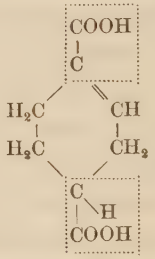
liefs ich eine 5 procentige Lösung von Kaliumpermanganat tropfen, bis die rothe Farbe eine Stunde lang stehen blieb, wobei 27 g Kaliumpermangat verbraucht wurden. Es wurde nun Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, filtrirt und das Hyperoxyd mehrmals ausgekocht. Die auf dem Wasserbad eingedampften Flüssigkeiten ätherte ich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure 30 mal aus. Ich erhielt so einen braunen von weifsen Krystallen durchsetzten Syrup, der auf den Thonscherben gebracht sich leicht von ersteren trennen liefs. Nach dem Umkrystallisiren hatten die Krystalle, wovon ich 1,20 g erhielt, das Aussehen von Oxalsäure. Der Schmelzpunkt lag bei 100,5°. Das Calciumsalz war in Essigsäure unlöslich und einige von den Krystallen mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, lieferten reichlich Kohlenoxydgas, das entzündet mit blauer Flamme brannte. Durch Auskochen des Thonscherben mit Wasser konnte ich die syrupförmige Säure leicht wieder erhalten. Das Natriumsalz krystallisirte in Krusten, war fast in jedem Verhältnisse in Wasser löslich und äufserst hygroskopisch.

Das Zinksalz, durch Digeriren von Zinkoxyd mit der wässerigen Lösung der Säure gewonnen, ist leicht löslich und trocknet über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse ein. Das Kupfersalz ist blaugrün und amorph.

Mit Eisenchlorid erhielt ich keine Reaction, ebensowenig beim Erwärmen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Trocken sublimirt gab die Säure ein braunes brenzlich riechendes Oel und viel Kohle blieb zurück.

Ich denke mir den Gang der Oxydation so, dafs bei der Sprengung der doppelten Bindung durch Sauerstoff das bereits mit Carboxyl versehene Kohlenstoffatom ganz oxydirt und als Oxalsäure in Freiheit gesetzt wurde. Indem sich der Sauerstoff dann gleichzeitig auf die endständigen Kohlenstoffatome

und den tertiären Wasserstoff warf, wurde der verbleibende Rest auch glatt zu drei Mol. Oxalsäure oxydirt.



Die syrupartige Säure lieferte keine krystallisirenden Salze und war es mir daher nicht möglich, ihre Constitution aufzuklären. Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs sie eine ähnliche Oxysäure der Hexahydroterephtalsäure darstellt, wie Baeyer solche *) beschrieben hat.

Oxydation der Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure.

Zehn g Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure wurden unter denselben Bedingungen wie die Δ^1 Tetrahydroterephtalsäure in der Kälte mit Kaliumpermanganat oxydirt, wobei von letzterem 33 g verbraucht wurden. Nach dem Abdampfen, Ansäuern und 30maligen Ausäthern erhielt ich eine von weifsen Krusten durchsetzte Masse. Dieselbe wurde mit Ammoniak neutralisirt, auf $^1/_2$ Liter verdünnt und Chlorcalcium in Lösung zugesetzt. Es entstand ein geringer Niederschlag von Gyps aber kein oxalsaures Kalk fiel aus. Die Schwefelsäure rührte vom Ausäthern der schwefelsauren Flüssigkeit her. Den überschüssigen Kalk entfernte ich durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammoniak und filtrirte. Das eingedampfte und wieder mit Ammoniak neutralisirte Filtrat wurde mit Chlorbaryum im geringen Ueberschusse (9 g) versetzt, erwärmt und der Niederschlag abgesogen und gewaschen. Nach dem Auflösen in

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1797.

Salzsäure wurde der Baryt mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und das Filtrat eingedampft. Die erste Krystallisation lieferte Bernsteinsäure, die nach dem Umkrystallisiren bei 180° schmolz. Ich stellte durch Eintragen des Ammoniaksalzes in überschüssiges Silbernitrat weifses bernsteinsaures Silber dar und machte davon eine Silberbestimmung durch Glühen im Porcellantiegel.

0,1625 g hinterliefsen 0,1055 Silber, entspr. 64,93 pC., berechnet 64,98.

Weiter eingedampft krystallisirte eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure aus. Sie schmilzt bei etwa 150° und entwickelt bei dieser Temperatur anfangend sehr lebhaft und stürmisch Kohlensäure. Ich erhitzte die vorhandene Substanz im Oelbade so lange auf 170° bis die Kohlensäureentwickelung ganz aufhörte. Beim Erkalten erhielt ich eine schön krystallinisch erstarrte Schmelze, die ebenfalls sehr wasserlöslich war. Mit Ammoniak neutralisirt entsteht auf Zusatz von Kupferacetat ein schmutzig moosgrüner amorpher schleimiger Niederschlag, der unter Wasser aufbewahrt nach einigen Tagen krystallinisch wird und in ein schönes Hellgrün, dem Schweinfurter Grün sehr ähnlich, übergeht. Die grofse Löslichkeit der Säure in Wasser, ihre Fähigkeit beim Erhitzen leicht Kohlensäure abzuspalten und das dem Kupfersalze der Adipinsäure ähnliche Verhalten des Kupfersalzes der erhitzten Säure machen es wahrscheinlich, dafs der Säure entweder die Formel einer Butantetracarbonsäure oder eines Dioxyderivates

$$\begin{matrix} HOOC- \\ HOOC- \end{matrix} C(OH)-CH_2-CH_2-(HO)C \begin{matrix} -COOH \\ -COOH \end{matrix}$$

zukommt, die dann beim Erhitzen unter Kohlensäure-Abspaltung in Adipinsäure oder Dioxy-Adipinsäure übergeht.

Es hinterblieb aus den niedergefallenen Baryumsalzen noch eine farblose syrupartige Säure, die an der Luft sehr schwierig eintrocknet, auf dem Wasserbade dagegen zu einer

schwach gelblichen amorphen spröden Masse eindunstet, die etwas hygroskopisch ist.

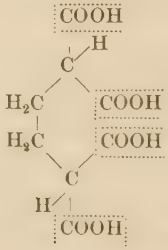
Ihr Ammoniumsalz in eine Lösung von überschüssigem Silbernitrat gegossen, läfst das Silbersalz der Säure als ein weifses Pulver ausfallen, das in heifsem Wasser etwas löslich ist. Ausgewaschen und im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet, gaben 0,2315 g des Silbersalzes beim Glühen im Porcellantiegel 0,1752 g Silber, was 76,11 pC. ausmacht.

Bei dem zu Anfang erwähnten Zusatz von Chlorbaryum wurde ein Theil der Säuren nicht gefällt. Ich dampfte die Mutterlauge ein und fällte den Baryt aus der heifsen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus. Nach dem Filtriren und Eindampfen hinterblieb ein schwach gelblicher Syrup, der selbst bei längerem Verweilen auf dem Wasserbade nicht fest wurde.

Das Zinksalz, durch Digeriren der wässerigen Säure mit Zinkoxyd dargestellt, ist sehr wasserlöslich und trocknet über Schwefelsäure zu einer amorphen schwach gelblichen Masse ein. Das Silbersalz ist weifs, etwas löslich in heifsem Wasser.

0,1308 g desselben geglüht lieferten 0,0845 Silber, entspr. 64,60 pC.

Ich denke mir den Gang der Oxydation derart, dafs ein Theil zu Kohlensäure, Bernsteinsäure und Wasser oxydirt worden ist.



In einem anderen, dem gröfseren Theile wurde durch Hydroxylanlagerung wahrscheinlich nur eine Bindung gesprengt, doch besitzt dieser Körper noch 2 tertiäre Wasserstoffatome, die dann auch zu Hydroxylen oxydirt werden können.

Oxydationsversuche mit Ferricyankalium.

Um die Oxydation mit noch einem Oxydationsmittel zu studiren, löste ich $^1/_2$ g Δ^2 Tetrahydroterephtalsäure in überschüssiger Natronlauge und setzte auf dem Wasserbade so lange Ferricyankalium hinzu, bis letzteres nicht mehr verbraucht wurde, was ich daran erkannte, dafs die Farbe der Lösung nicht mehr in rein gelb überging. Die Lösung wurde von etwas ausgeschiedenem Ferrihydroxyd abfiltrirt und angesäuert. Dabei schied sich eine weifse schwer lösliche Säure ab, die abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in den Methylester verwandelt wurde; dieser bildete schöne Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei 140° schmolzen. Es war demnach nur der angelagerte Wasserstoff oxydirt und Terephtalsäure zurückgebildet worden.

Dieses interessante Ergebnifs veranlafste mich, denselben Vorgang mit etwas Hexahydroterephtalsäure anzustellen, um zu sehen, ob da auch Terephtalsäure gebildet werde. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde aber nur mehr Weniges abgeschieden, das sich beim Kochen leicht löste und dadurch als noch vorhandene Hexahydroterephtalsäure erkannt wurde. Es hatte sich demnach hierbei die Oxydation nicht auf den angelagerten Wasserstoff beschränkt.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.